

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269393

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl.⁶
C 09 D 175/04識別記号
PHP
PHQ
PHV
5/00
PSD

庁内整理番号

F I
C 09 D 175/04
5/00技術表示箇所
PHP
PHQ
PHV
PSD

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-96316

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 000192844

神東塗料株式会社

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号

(72)発明者 住友 靖夫

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神
東塗料株式会社内

(72)発明者 中山 文孝

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神
東塗料株式会社内

(54)【発明の名称】 中塗り塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 良好なる耐チッピング性を発揮し、かつ外観
に優れた自動車中塗り塗料組成物を提供する。【構成】 (A) 重量平均分子量2000~20000
のポリウレタン樹脂(B) 重量平均分子量500~4000のポリカーボネ
ートジオールを(A)対(B)の重量比で90/10~
0/100の範囲の比率で含み、さらに(C) イソシアネート基がブロックされているポリイソ
シアネート化合物を含有してなることを特徴とする中塗
り塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重量平均分子量2000~20000のポリウレタン樹脂

(B) 重量平均分子量500~4000のポリカーボネートジオールを(A)対(B)の重量比で90/10~0/100の範囲の比率で含み、さらに(C)イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物を含有してなることを特徴とする中塗り塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車の中塗り塗料組成物に関する。さらに詳しくは本発明は良好なる耐チッピング性を発揮し、かつ外観に優れた自動車中塗り塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車車体の外板は、走行中常に飛び石が衝突するために、いわゆる「チッピングはがれ」が発生し美観を低下させるとともに、飛び石による損傷が鋼板表面にまで達すればはがれ部の車体鋼板が露出して発錆し、腐蝕が進行する。このため、従来より「チッピングはがれ」に対する対策には重大なる関心が払われており、対チッピング性能に優れる塗料の研究開発が行われている。たとえば、車体外板下部のチッピングはがれ対策としての自動車用プライマーまたは中塗組成物として、特定顔料を使用して傷がついても素地まで達しない塗料組成物(特開昭53-45813号公報)、イソシアネート化合物を利用した塗料組成物(特開昭54-73836号公報、特開昭57-68176号公報、)などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、粒子径が10~20μmのタルク20~50重量部を含む組成物を使用する方法(特開昭53-45813号公報)は、チッピングによる傷は素地の鋼板面まで達しにくいので、車両の外鋼板自体の発錆は減少するが、上塗の剥離面積が大きくなり、美観を損ねるという欠点がある。また、イソシアネートを使用した方法(特開昭54-73836号公報)は、対チッピング性能が十分でない欠点があり、また、水酸基をもったポリブタジエンとイソシアネート基とを反応させた化合物を用いた方法(特開昭57-68176号公報)の場合、耐チッピング性能は良好となるが、上塗塗装後の仕上り外観が劣るという欠点がある。一方、別の対策として特公昭61-36995号公報には、下塗り塗膜上にNCO濃度0.1~5.0mmol/gのブロックイソシアネート化合物とOH濃度0.05~2.0mmol/gのポリヒドロキシ化合物とを主成分とする軟質ウレタン塗料を塗装し、中塗り塗料を塗装、乾燥し、上塗り塗装を塗装後焼付乾燥する工程からなる方法が提案されている。他に、軟質ポリエステル樹脂とメラミン樹脂からなる塗料組成物を塗

10

20

30

40

50

装する方法、マレイン酸をグラフトしたポリオレフィン樹脂からなる塗料組成物を塗装する方法などが提案されているが、これらの方法に共通しての問題点として、従来の下塗り、中塗り、上塗りからなる三層塗装構造よりも塗装工程が一回増加する点があり、塗装工程における生産性が低下する問題点が残る。耐チッピング性向上のための別の手段として、中塗り塗料に使用されるポリエステル樹脂の分子量を増加させることにより塗膜に韌性を付与し耐チッピング性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、かかる方法においては高分子量を有するポリエステル樹脂が高い粘度を有するため必然的に塗装時の塗料固形分が低下し、よって下地のいんべい性が低下し、中塗り面自体の平滑性も失われるという欠点を有する。以上述べた如き状況により、車体の塗装において良好なる耐チッピング性を得ようとすれば、車体各部位において異なるチッピングの強度に応じた耐チッピング塗料を各々個別に塗装しているのが現状である。かかる耐チッピング塗料を塗装する場合、塗装工程が増加し生産性を損ねるのみならず、下塗り、中塗り、および上塗りからなる3層塗装の場合と比較して外観品質が低下しやすい。かかる現状から、工程数を増加させることなく、また外観品質を低下させることもない耐チッピング性向上手段が待ち望まれており、解決策として中塗り塗膜の耐チッピング性を、良好なる外観品質を維持したまま向上させることが可能な塗料の完成が待ち望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる状況に鑑み、本発明者らは上述の問題点を改良するため鋭意研究を重ね、耐チッピング性、外観品質が共に優れる中塗り塗料組成物を見いだし、遂に本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、

(A) 重量平均分子量2000~20000のポリウレタン樹脂
(B) 重量平均分子量500~4000のポリカーボネートジオールを(A)対(B)の重量比で90/10~0/100の範囲の比率で含み、さらに
(C) イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物を含有してなることを特徴とする中塗り塗料組成物である。

【0006】本発明における中塗り塗料について説明する。本発明にて使用する中塗り塗料に含まれる、(A)重量平均分子量2000~20000のポリウレタン樹脂とは、多価アルコールまたはポリオール類の如き、1分子中に2個以上の水酸基を含有する化合物に、化学量論的に非過剰のジイソシアネートを反応させて鎖延長する事により合成した、理論上末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂の1種または2種以上の混合物である。

【0007】多価アルコールの例として、たとえばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブ

ロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ベンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができる。ポリオールの例としては、ポリエーテルボリオール、ポリエステルボリオール、ポリカプロラクトンボリオール、ポリカーボネートボリオール等を挙げることができる。ポリエーテルボリオールの例としては、例えばテトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレングリコール、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。ここで用いる多価アルコールの例として、たとえばエチレングリコール、1, 2-ブロパンジオール、1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ベンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができ、アルキレンオキサイドの例として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用することも可能である。ポリエステルボリオールの例としては、たとえば多価アルコールと化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸および/またはそれらの無水物との反応生成物の1種または2種以上の混合物である。多価アルコールの例として例えばエチレングリコール、1, 2-ブロパンジオール、1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ベンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができる。多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物の例として、シウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの二価カルボン酸、トリメリット酸などの三価カルボン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸などの多価カルボン酸無水物、二量体又は三量体の脂肪酸たとえばひまし油脂肪酸の三量体をあげることができる。ポリカプロラクトンボリオールの例としては、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類を、前述のエチリングリコールなど多価アルコールの存在下、開環重合して得られる化合物である。

【0008】次に、ジイソシアネートの例としては、2, 4-および/または2, 6-ジイソシアナートトルエン、2, 4-ジイソシアナート-ジクシロヘキシルメタン、4, 4-ジイソシアナート-ジクシロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1-イソシアナート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサンなどを挙げることができる。これらは、1種単独、または2種以上混合しても使用することができる。本発明において、重量平均分子量2000～20000のポリウレタン樹脂の合成においては、上述の多価アルコールないしポリオール類と、ジイソシアネートとを触媒の存在または非存在下、加熱混合して得る。触媒の例としては、有機金属類たとえばジブチルスズジラウレートの如き有機スズ化合物、トリエチルアミンの如き3級アミン類、カルボン酸塩たとえばナフテン酸カルシウム、ナフテン酸スズの如きナフテン酸塩、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉛の如きオクチル酸塩を挙げることができる。多価アルコールないしポリオール類と、ジイソシアネートの混合比は、多価アルコールないしポリオール類が有する総水酸基価と、ジイソシアネートの有するイソシアネート価の比率が、それらのモル比で表したとき、1:0.50～1:0.90の範囲である。かかる比率とすることにより、生成したポリウレタン樹脂の分子量を上述の範囲に収めることができる。また、理論上、生成したポリウレタン樹脂の末端には水酸基が存在し、後述のイソシアネート基がブロックされたポリイソシアネート類と塗装、乾燥時に反応し耐久性に富む強固な硬化塗膜を得ることができる。反応工程は通常有機溶媒の如き希釈剤の存在下、60℃～140℃、2時間ないし4時間で終結する。また、多価アルコールないしポリオールとして、1分子中に3個以上の水酸基を含む3官能性化合物を一部または全量使用すると、得られたポリウレタン樹脂は分岐構造を有するのに対し、2官能性化合物のみを用いた場合は、得られたポリウレタン樹脂中は直鎖状構造を有する。いずれも本発明において有効に用いうる化合物であり、所望により出発化合物を選択できる。重量平均分子量が2000より低いと耐チッピング性能が低下し、また、20000を越える場合も同様に耐チッピング性能特に高温、高湿度環境などの劣化環境にさらされた後の耐チッピング性能が低下し、かつ仕上がり外観上平滑性が失われるため、好ましくない。

【0009】次に本発明に使用する中塗り塗料に含まれる、(B) 重量平均分子量500～4000のポリカーボネートジオールとは、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物とジオール類および/またはポリエーテルボリオール類を反応させて得られるポリカーボネートジオールである。アルキレンカーボネートの例としては、エチレンカーボネート、

1, 2-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネートなどがあげられる。ジアリールカーボネートの例としては、ジフェニルカーボネート、フェニル-ナフチルカーボネート、ジナフチルカーボネート、4-メチルジフェニルカーボネート、4-エチルジフェニルカーボネート、4-プロピルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジメチルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジエチルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジプロピルジフェニルカーボネートなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-butylカーボネート、ジイソアミルカーボネートなどが挙げられる。これらカーボネート類に対する共反応物質として、まずジオール類の例としては、エチレングリコール、1, 2-ブロバンジオール、1, 3-ブロバンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-ペンタンジオール、3-メチル-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、2, 3, 5-トリメチルペンタンジオールなどが挙げられる。また、ポリエーテルポリオール類の例としては、例えばテトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレングリコール、ジオール類のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。ここで用いるジオール類の例として、たとえばエチレングリコール、1, 2-ブロバンジオール、1, 3-ブロバンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ペンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができ、アルキレンオキサイドの例として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用することも可能である。これらポリエーテルポリオールの分子量は特に限定するものでないが、300~2000の範囲が好ましい。300~2000の範囲とすることにより、良好なる塗装作業性が得られ、もって平滑性に優れる良好な塗装外観が得やすいためである。また、上述のジオール類およびポリエーテルポリオール類は1種単独でも、あるいは2種以上混合して使用しても差し支えない。これらはいずれも公知の方法で前述のカーボネート類すなわちアルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートから選ばれる1種または2種以上

の化合物と反応してポリカーボネートジオールを形成することができる。反応方法の一例として、ジアルキルカーボネートを用いた例をもって詳細に説明する。反応には、エステル交換反応に通常用いられる触媒を用いることができ、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、グルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、砒素、およびセリウムの如き金属ならびにこれらのアルコキサイドを用いることができる。また、別の好適な触媒としてアルカリおよびアルカリ土類金属の炭酸塩、ほう酸亜鉛、酸化亜鉛、珪酸鉛、炭酸鉛、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム、三酸化セリウムおよびアルミニウムイソプロポキサイドなどが挙げられる。特に有用で好ましい触媒は、有機酸のマグネシウム、カルシウム、セリウム、バリウム、亜鉛、スズ、チタンなどの金属塩の如き有機金属化合物である。触媒の使用量は、出発原料の総重量に対し0.0001%~1.0%、好ましくは0.001%~0.2%が適量である。反応温度は80°C~220°Cが好ましく、反応初期にはジアルキルカーボネートの沸点付近にて反応が行われ、反応が進行するにつれ徐々に温度を上げ、さらに反応を進行させる。生成したジオール化合物と原料ジアルキルカーボネートとの分離が可能な装置は通常蒸留塔付き反応器であり、ジアルキルカーボネートを還流させながら反応を行い、反応の進行と共に生成してくるアルコールを留出させる。このとき留出されるアルコールと共にジアルキルカーボネートが一部共沸して散逸する場合には、原料を計算して仕込む場合にこの散逸量を見込んでおくのが良策である。理論的には、ジアルキルカーボネートnモルに対しジオール化合物(n+1)モルの比率で仕込むことにより、理論上の当量比となるが、実際にはジアルキルカーボネート/ジオール化合物の仕込モル比を理論モル比の1.1~1.3にするのがよい。反応は常圧で行うことが可能であるが、反応後半に減圧下、たとえば1mmHg~200mmHgにて反応することにより、進行を早めることができる。本発明のポリカーボネートジオールの重量平均分子量は500~4000、好ましくは1000~3000の範囲であり、500より小さいと耐チッピング性が低下し、4000を越えると塗膜の外観上ちぢみ、うねりなどの現象を起こし好ましくない。所望の分子量を有するポリカーボネートジオールを的確に得るには、原料のジオール化合物と、カーボネートジオールの反応モル比を変えることにより達成される。

【0010】上述の(A)重量平均分子量2000~20000のポリウレタン樹脂と、(B)重量平均分子量500~4000のポリカーボネートジオールの配合比率は、重量比にてポリウレタン樹脂90好ましくは70対カーボネートジオール10好ましくは30~ポリウレ

タン樹脂0好ましくは30対カーボネートジオール100好ましくは70の範囲の比率であり、(B)カーボネートジオールが(A)と(B)の合計量100部中10部より少ないと耐チッピング性が低下する。

【0011】次に、本発明の中塗り塗料組成物に含有する、(C)イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物とは、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、通常用いるブロック剤にてブロックした化合物の1種または2種以上の混合物であり、ポリイソシアネート化合物の例としては、2, 4-および/または2, 6-ジイソシアナートトルエン、2, 4-ジイソシアナートジクシロヘキシルメタン、4, 4-ジイソシアナートジクシロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1-イソシアナート-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサンなどのジイソシアネート、これらジイソシアネートと、当量未満の多価アルコールたとえばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどとの反応によって生成したアダクト体、あるいは上記ジイソシアネートのビュレット三量体、上記ジイソシアネートのイソシアヌレート三量体などがあげられ、これらポリイソシアネート化合物に当量乃至当量以上のブロック化剤を反応させたものである。かかるブロック化剤の例としては、フェノール、p-tert.-ブチルフェノールの如きp-置換フェノール、メタノル、エタノール、n-プロビルアルコール、イソプロビルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert.-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコールの如きアルコール類、ε-カプロラクタムの如きラクタム類、メチルエチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジイソブチルケトオキシムの如きケトオキシム類、アセトンオキシム類などが知られているおり、種々選択が可能である。上述のイソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物の使用量は特に限定するものではないが、ブロック剤が解離したる後生ずる遊離のイソシアネート基が、前述の(A)重量平均分子量2000~20000のポリウレタン樹脂と、(B)重量平均分子量500~4000のポリカーボネートジオールが持つ水酸基の含有量に対し、モル比で0.5~1.5の範囲となる様な量とすることが好ましい。

【0012】本発明の中塗り塗料組成物は、上述の樹脂成分の他に、所望により、各種ポリオール類を合わせ含んでも差し支えない。ポリオールの例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカブロラクトンポリオール等を挙げることができる。ポリエステルポリオールとは、たとえば多価アルコールと化学

量論的量より少ない量の多価カルボン酸および/またはそれらの無水物との反応生成物の1種または2種以上の混合物である。多価アルコールの例としてたとえばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ベンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類たとえば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができる。多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物の例として、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの二価カルボン酸、トリメリット酸などの三価カルボン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸などの多価カルボン酸無水物、二量体又は三量体の脂肪酸たとえばひまし油脂肪酸の三量体をあげることができる。ポリエーテルポリオールの例としては、たとえばテトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレングリコール、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。ここで用いる多価アルコールの例として、たとえばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、異性体ベンタンジオール類、異性体ヘキサンジオール類またはオクタンジオール類たとえば2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができ、アルキレンオキサイドの例として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-または2, 3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、エビクロルヒドリン等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用することも可能である。ポリカブロラクトンポリオールの例としては、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類を、前述のエチレングリコールなど多価アルコールの存在下、開環重合して得られる化合物である。これらポリオール類の分子量は特に限定するものではないが、概ね2500を越えると塗装作業性が低下し、ひいては塗膜の平滑性が失われることが有り得るため、2500以下とする事が好ましい。

【0013】本発明の中塗り塗料組成物は、上述の成分の他に、所望により、着色剤たとえばカーボンブラック、二酸化チタンなどの顔料類、三級アミン、有機錫化合物などの硬化触媒、流動性調整剤、消泡剤など各種添加剤およびトルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、メチルエチルケトン、メチルブチルケ

トン、ホロン、イソホロンなどのケトン類などの有機溶剤を含有することができる。これら、顔料、添加剤、溶剤等の含有量は、特に限定するものではないが、著しく多量の顔料を用いると、仕上がり上塗膜の光沢が減少する事が発生する事があるため、顔料の含有量は通常樹脂成分の総計量100重量部に対し120重量部以下とすることが望ましい。

【0014】本発明においては、自動車車体に、下塗りとして通常は電着塗装を施した後、上述の中塗り塗料組成物を通常の塗装方法、たとえば、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装、回転霧化塗装、浸漬塗装などの手段により塗装する。中塗り塗料の塗装膜厚は、乾燥膜厚で10μm～80μm好ましくは20～40μmである。10μmより薄いと付着性等塗膜物性に関しては問題ないものの、仕上がり外観、特に平滑性が低下する。また80μmより厚いと劣化試験後塗膜の凝集破壊を起こす可能性がありまた、たれ、わきなど外観上の欠陥が生じやすく好ましくない。

【0015】本発明の中塗り塗料組成物は、上述の手段にて塗布後、加熱乾燥する。加熱乾燥の条件の一例としては、100～140°Cにて3分ないし30分である。本発明の中塗り塗料組成物から形成された硬化塗膜は、ガラス転移温度が-20°C～0°Cであって、伸び率が温度20°Cにおいて10～100%、温度-20°Cにおいて1～50%であり、抗張力が温度20°Cにおいて40.0～700Kgf/cm²の範囲となる。400～700Kgf/cm²の範囲の抗張力は、石はねによる塗膜の傷つき、破れの防止に効果があり、十分なる耐チッピング性を発揮する。また、温度20°Cにおいて10～100%、温度-20°Cにおいて1～50%の伸び率を有することにより、耐チッピング塗料の素地上への十分なる付着性が維持でき、チッピングはがれを防止できる。また、自動車車体は、その使用される環境が概ね-20°C～40°Cであり、かかるかかる環境下で一定の物性を維持するためにはガラス転移点を-20～0°Cの範囲とする必要が有る。本発明の中塗り塗料組成物を用いる塗装工程においては、通常中塗りの塗装に引き続き上塗り塗料を塗装、乾燥して所望する塗装物品を得ることができる。上塗り塗料は特に限定するものではなく、従来使用されている上塗り塗料が使用できる。かかる例として、たとえばメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等アミノ樹脂を硬化剤として含有する1液焼付型塗料あるいは1液または2液型ポリウレタン樹脂塗料、等が挙げられる。上塗り塗料の塗装条件は使用する塗料の塗装条件として定めるところにより、特に限定するものではない。また、中塗り塗料と上塗り塗料の間、または上塗り塗料塗装後に、所望によりさらに他の塗料を塗り重ねても差し支えない。

【0016】以下、実施例をもって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではな

い。なお、説明中、部と表記したものは、特に断わりのない限り重量部である。

【0017】

【実施例】

(製造例1)

中塗り塗料用ポリウレタン樹脂①の製造

攪拌機、温度計を備えた4口フラスコにポリカブロラクトンポリオール（商品名：ブラックセル305、ダイセル化学工業株式会社製、水酸基価310）200部、トルエン100部を投入し、加熱溶解し、さらに還流して含有する水分を除去した。この溶液を80°Cに保ち、ヘキサメチレンジイソシアネート61部と、メチルイソブチルケトン40.5部の混合物を30分かけて滴下した後、触媒としてジブチルスズジラウレートを0.02部混合し2時間攪拌し、中塗り塗料用ポリウレタン①を得た。得られたポリウレタン①は、重量平均分子量8000であった。

【0018】(製造例2)

中塗り塗料用ポリウレタン樹脂②の製造

攪拌機、温度計を備えた4口フラスコにポリプロピレンジリコール（分子量400、水酸基価280）200部、キシレン100部を投入し、加熱溶解し、さらに還流して含有する水分を除去した。この溶液を80°Cに保ち、イソホロンジイソシアネート96部と、メチルイソブチルケトン59.4部の混合物を30分かけて滴下した後、触媒としてジブチルスズジラウレートを0.04部混合し2時間攪拌し、中塗り塗料用ポリウレタン樹脂②を得た。得られたポリウレタン樹脂②は、重量平均分子量12000であった。

【0019】(製造例3)

中塗り塗料用ポリカーボネートジオール③の製造

温度計、攪拌器、蒸留塔を備えた丸底4口フラスコに、ジメチルカーボネート620部、1,6-ヘキサンジオール740部、分子量800のポリテトラメチレンジリコール640部、触媒としてテトラブチルチタネート0.30部を仕込み、常圧下、ジメチルカーボネートの沸点で反応を行い、流出するメタノールを留去させた。反応物の温度を徐々に上げ、200°Cに到達し、メタノールの留出がほとんど認められなくなった時点で減圧操作を開始し、最終20mmHgの減圧下で未反応を留去し反応生成物を得た。得られたポリカーボネートジオール③の重量平均分子量は1900であった。

【0020】(製造例4)

中塗り塗料用ポリカーボネートジオール④の製造

温度計、攪拌器、蒸留塔を備えた丸底4口フラスコに、ジメチルカーボネート620部、1,6-ヘキサンジオール740部、分子量750のポリプロピレンジリコール640部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25部を仕込み、常圧下、ジメチルカーボネートの沸点で反応を行い、流出するメタノールを留去させた。

11

反応物の温度を徐々に上げ、200°Cに到達し、メタノールの留出がほとんど認められなくなった時点で減圧操作を開始し、最終20 mmHgの減圧下で未反応を留去し反応生成物を得た。得られたポリカーボネートジオール④の重量平均分子量は2000であった。

【0021】[実施例1]

中塗り塗料-Aの製造

前述のポリウレタン樹脂①50部、ポリカーボネートジオール②50部、キシレン70.8部、二酸化チタン2.5部、カーボンブラック0.2部をサンドミルを用いて混練した後、ブロックイソシアネートとしてバーノックDB-980K（理論イソシアネート含有量10.5%、固体分75%、大日本インキ化学工業株式会社製）66.0部を混合して本発明の中塗り塗料-A（ポリウレタン/ポリカーボネートジオール=40/60、水酸基対イソシアネート基モル比=1.0/1.0、不揮発分60%）を製造した。

【0022】[実施例2~6]

中塗り塗料B~Fの製造

表1に示す配合にて実施例1と同様にして本発明の中塗り塗料-B~Fを製造した。

【0023】試験例1

化成処理を施し、カチオン電着塗装を行った鋼板に、中塗り塗料-Aを乾燥膜厚30 μmになるようスプレー塗装し、140°C×20分焼付けた。さらに、ポリエスチル・メラミン樹脂系白色上塗塗料を乾燥膜厚30 μmになるようスプレー塗装で塗装し、140°C×20分焼付けた。得られた試験板を、各種塗膜性能試験に供したところ、表2に記載する如く結果は良好であり、良好なる耐チッピング性と平滑性に富む良好なる仕上がり外観を得ることが確認された。

【0024】試験例2~6

中塗り塗料-B~Fを用いて、試験例1と同様に試験板を作成し、塗膜性能試験を実施した。結果は表2に記載する如くいずれも良好であった。

【0025】比較試験例1

比較例として、ポリカーボネートジオールを含まない中塗り塗料-G（組成は表-3参照）を用いた他は、試験例1と同様に塗装して試験板を作成し、塗膜性能試験を

12

実施したが、表3に示す如く試験結果は不良であり、実用に耐えないものであった。

【0026】比較試験例2~4

表3の比較例2~4は、本発明の範囲外の中塗り塗料を用い、試験例1と同様に塗装して試験板を作成したものである。いずれも耐チッピング性または仕上がり外観に問題があり、実用に耐えないものであった。

【0027】なお、各種試験は次に記載する試験条件に基づき実施した。

10 (1) 外観

上塗後の塗膜を目視にて観察し、平滑性、たれ、わき、ピンホール、光沢むらなどの欠陥の有無をチェックする。

(2) 耐チッピング性

車体外鋼板におけるチッピングを再現させる試験条件として耐チッピング性の試験を下記の通り実施した。飛石試験機（スガ試験機株式会社、JA-400型）を使用し、同試験機の試料ホルダーに塗装試験板を水平から角度30°になるよう斜めに取り付け、温度-20°Cまで冷却後この温度を維持し、500gの玄武岩碎石（径4.8mm~8.0mm）を同試験機の圧力で4.0Kg/cm²の空気圧で噴射し、衝突させる。その後、試験板は水洗・乾燥させ、チッピングによって浮き上がった塗膜を粘着テープで除去してから、はがれ傷の程度を評価した。

(3) 付着性

カッターナイフで幅2mmのクロスハッチを100個切り込み、粘着テープを用いて剥離試験を実施する。剥離が無く、100個の基盤目が全て残留している場合を合格とする。

(4) 耐水性

試験板を40°Cの温イオン交換水に240時間浸漬し、取り出し後、直ちに水滴をぬぐい取り、外観の異常有無を確認し、さらにカッターナイフで幅2mmのクロスハッチを100個切り込み、粘着テープを用いて剥離試験を実施する。剥離が無く、100個の基盤目が全て残留している場合を合格とする。

【0028】

【表1】

中塗り塗料	A	B	C	D	E	F
[ポリウレタン樹脂①]	50.0	25.0	-	-	50.0	25.0
[ポリウレタン樹脂②]	-	-	50.0	20.0	-	-
[ポリカーボネートジオール樹脂③]	50.0	75.0	-	-	50.0	75.0
[ポリカーボネートジオール樹脂④]	-	-	50.0	80.0	-	-
[ブロッケイソシアネート]						
バーナックDB-980K	66.0	30.0	66.0	32.0	-	-
デュラネートE402-B80T	-	-	-	-	115.5	52.5
キシレン	70.8	76.3	74.2	79.8	149.5	89.8
二酸化チタン	25.0	25.0	30.0	25.0	30.0	30.0
カーボンブラック	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3
合計	262.0	231.4	270.5	237.0	395.3	272.6

注:デュラネートE402-B80T(理論イソシアネート含有量6.0%、固体分80%、旭化成工業株式会社製)

バーナックDB-980K(理論イソシアネート含有量10.5%、固体分75%、大日本インキ化学工業株式会社製)

【0029】

* * 【表2】

試験例	1	2	3	4	5	6
中塗り塗料	A	B	C	D	E	F
塗装法	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装
中塗り塗料乾燥膜厚	30 μm	30 μm	25 μm	30 μm	20 μm	30 μm
乾燥条件	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分	140°C×18分	140°C×18分
上塗り塗料膜厚	30 μ					
上塗り塗料乾燥条件	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分	130°C×25分	140°C×20分
外観	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
耐チッピング性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
付着性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐水性	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0030】

【表3】

試験項目	I	2	3	4
中塗り塗料	G	H	I	J
【ボリカーボネートジオール樹脂①】	100.0	85.0	-	50.0
【ポリエチルジオール樹脂②】	-	-	50.0	-
【ボリカーボネートジオール樹脂③】	-	5.0	50.0	-
【ボリカーボネートジオール樹脂④】	-	-	-	50.0
ペーノックDB-9000K	-	13.0	24.0	16.0
キシレン	66.6	81.3	86.0	58.3
二酸化チタン	15.0	25.0	28.0	25.0
カーボンブラック	0.2	0.2	-	0.2
合計	180.8	169.5	230.0	199.5
寸法	スプレー噴露	スプレー噴露	スプレー噴露	スプレー噴露
中塗り塗料乾燥膜厚	10 μ m	90 μ m	25 μ m	30 μ m
測量条件	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分	140°C×20分
上塗り塗料乾燥膜厚	30 μ m	30 μ m	30 μ m	30 μ m
上塗り塗料乾燥条件	140°C×10分	140°C×20分	140°C×20分	140°C×10分
外観	異常無し	異常無し	異常無し	立ち込み
耐チッピング性	不良	不良	不良	やや不良
付着性	合格	不合格	合格	合格
耐水性	はくり	ふくれ、はくり	はくり	合格

(※1) ディスモフェン1700(住友バイエルウレタン樹脂、水酸基価40mgKOH/g)

(※2) 製造例2(中塗り塗料用ボリカーボネートジオール樹脂④の製造)においてジメチルカーボネートを630部用いる様

変更して製造した、質量平均分子量5000のボリカーボネートジオール

【0031】

【発明の効果】本発明の中塗り塗料組成物を用いれば、
自動車の塗装において、中塗り塗膜の耐チッピング性
を、良好なる外観品質を維持したまま向上させることが

可能となり、工程数を増加させることなく、また外観品
質を低下させることもない耐チッピング性向上が実現で
きる。